Ueber

para-Nitrosophenylmethylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hans Held
aus Nürnberg.

Erlangen 1887.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber

para-Nitrosophenylmethylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hans Held
aus Nürnberg.

Erlangen 1887.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Meiner lieben Mutter

in

dankbarer Verehrung und Liebe

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0163

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Studienjahres 1886/87 im chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Veranlassung und unter der gütigen Leitung meines hochverehrten Lehrers des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer ausgeführt. Ich finde es als eine angenehme Pflicht Herrn Professor Dr. Otto Fischer für das mir immer entgegengebrachte Wohlwollen und für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil gewordene freundliche Anregung auch an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Obgleich schon der französische Chemiker Cahours bei der Behandlung von Piperidin mit salpetriger Säure „ein aromatisch riechendes, schweres Liquidum“ erhielt, welches wahrscheinlich Nitrosopiperidin war, so wiederholte doch erst im Jahre 1863 Th. Wertheim[1]) den Versuch und nannte er den Körper, zu dem er dabei gelangte „Nitroxylpiperidin“ dem heutigen Nitrosopiperidin. Bald darauf veröffentlichte A. Baeyer seine „Untersuchung über die Harnsäuregruppe und beschrieb darin die Violursäure oder Isonitrosobarbitursäure, welche er durch Oxydation in die Dilitursäure oder Nitrobarbitursäure und durch Reduction in das Uramil oder Amidobarbitursäure verwandelte [2]).

Noch im gleichen Jahre fand dann Geuther das Nitrosodiaethylamin [3]).

Bereits 1866 stellte dann W. Heintz, veranlasst durch Untersuchung der Glycolaminsäuren, den Satz auf: „dass durch salpetrige Säure in den Amiden: R—NH_2 die Amidgruppe —NH_2 durch —OH, in den Imiden: $-\overset{R}{\underset{R}{>}}NH$ das vertretbare Wasserstoffatom des Imids durch die Nitrosogruppe —NO ersetzt wird und dass ferner die damals sogenannten Nitrile: $-\overset{R}{\underset{R}{>}}N$ gar nicht angegriffen werden [4]).

Um dieselbe Zeit stellten A. Baeyer und C. A. Knopp [5]) die ersten Nitrosokörper der aromatischen Reihe, das Nitro-

1) Vergl. Ann. 127, 75.
2) Vgl. Ann. 127, 205.
3) Vgl. Ann. 128, 151.
4) Vgl. Ann. 138, 300.
5) Vgl. Ann. 140, 1.

sodioxindol und das Nitrosooxindol dar, denen dann W. Rhode[1]) um das Jahr 1869 mit der Entdeckung des „Nitrosobibenzylamins“ folgte.

Jetzt stellte A. Baeyer[2]) in seiner Untersuchung „Ueber die Bildung der Nitrosokörper“ unter anderen den Satz auf, dass „nur diejenigen Imidosubstanzen Nitrosoderivate liefern, welche einen basischen Charakter haben“, dessen Gültigkeit aber 1876 von Otto Fischer[3]) noch insofern erweitert wurde, als es ihm gelang aus Acetanilid einen Nitrosokörper das Nitrosoacetanilid darzustellen, welchem er bald die Darstellung einiger ähnlich konstituirter Körper des Nitrosoacetparatoluidins, Nitrosoformanilids und Nitrosooxanilids anreihte. Es ist damit der Beweis geliefert, dass nicht nur Imide von rein basischem Charakter Nitrosokörper bilden können, sondern auch solche, welche ein Säureradikal, und zwar an den Amidstickstoff gebunden, enthalten, allerdings sind dann diese von sehr unbeständiger Natur und lassen sie sich auch nicht wie die anderen zu Hydrazinen reduciren.

In der Entwicklungsgeschichte der Nitrosokörper fortfahrend, erwähne ich noch kurz des im Jahre 1874 von P. Gries[4]) dargestellten Nitrosoaethylphenylamins.

Wie ersichtlich ist die Entdeckung und Aufklärung der Nitrosoverbindungen bis daher nur sehr langsam vorwärts geschritten, nun aber veranlasste die Darstellung des Nitrosodimethylanilins durch A. Baeyer und Caro[5]) einen vollständigen Umschwung, sie eiferte zu zahlreichen Untersuchungen an, welche mit der Auffindung einer grossen Zahl von neuen Körpern der verschiedensten bis dahin noch gar nicht gekannten Constitutionen belohnt wurde.

Von dieser kurzen Geschichte der Nitrosoderivate mich zur Charakteristik derselben wendend, ziehe ich nur die der aromatischen Reihe in den Kreis meiner Betrachtung. Man kann diese in zwei Hauptklassen teilen:

---

1) Vergl. Ann. 151, 366.
2) Vergl. Ber. II, 682.
3) Vergl. Ber. IX, 463 u. Ber. X, 959.
4) Vergl. Ber. VII, 218.
5) Vergl. Ber. VII, 809.

I. in die Nitrosamine, in welchen die Nitrosogruppe mit einem Stickstoffatom eines sekundären Amins verkettet ist und

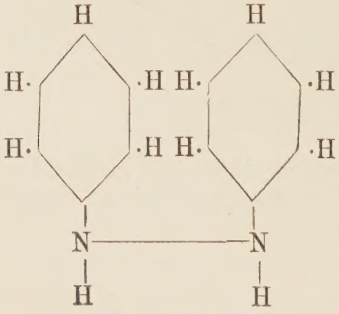
II. in solche Nitrosokörper, welche die Nitrosogruppe direkt am Kern des Benzols oder dessen Homologen besitzen.

Als Reagenz für ihre Darstellung bedient man sich des Amilnitrits oder der salpetrigen Säure, welche gewöhnlich zu diesem Zweck direkt im Reaktionsgemisch aus einem salpetrigsauren Alkali und einer verdünnten Säure erzeugt wird.

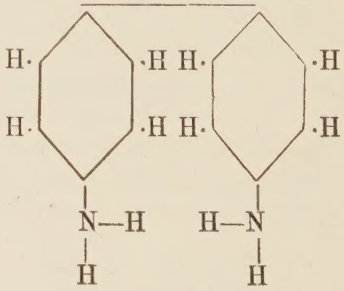
Mein hochverehrter Lehrer Herr Professor Dr. O. Fischer und Herr Dr. E. Hepp[1]) haben nun in jüngster Zeit eine Reaktion entdeckt, durch welche eine neue Art von Nitrosoverbindungen hergestellt werden kann.

Behandelt man nämlich ein Nitrosamin in ätherischer Lösung mit stark rauchender alkoholischer Salzsäure, so tritt bald eine heftige Reaktion ein und es scheiden sich dann feine Krystalle ab, welche aus dem salzsauren Salz einer Nitrosoverbindung bestehen, deren Nitrosogruppe nun nicht mehr am Amidstickstoff, sondern am Benzolkern selbst sitzt.

Es erklärt sich diese Reaktion als eine Umlagerung, wie sie in der organischen Chemie häufig zu beobachten ist und geht sie zum Beispiel in ähnlicher Weise wie beim Benzidin aus Hydrazobenzol vor sich:

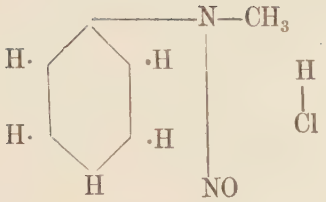


Hydrazobenzol

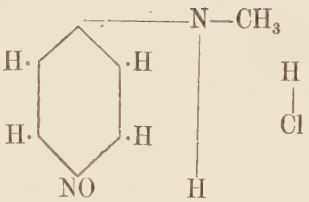


Benzidin.

1) Vergl. Ber. XIX, 2991.



Nitrosmethylanilin



p-Nitrosophenylmethylamin.

Die Nitrosylgruppe NO tauscht einfach mit dem Benzolwasserstoff, der zum Amidstickstoff in der Parastellung steht den Platz.

Mit Ammoniak oder kohlensauren Alkalien zerlegt, geben diese Verbindungen die freien, meistens schön gefärbten Nitrosokörper von stark basischen Eigenschaften, sie gehen durch Reduction in die Diamidoverbindungen und durch Oxydation in die entsprechenden Nitrokörper über. Wässerige, kaustische Alkalien spalten sie, wie das Nitrosodimethylanilin, in die Nitrosophenole und in die entsprechenden primären Amine. Die Amidgruppe lässt sich noch einmal nitrosiren, die dadurch gebildeten Nitrosonitrosokörper spalten aber diese neue Nitrosogruppe wieder sehr leicht ab.

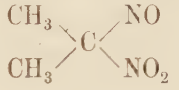
Charakteristisch für diese Körper ist ferner die Fähigkeit mit Alkalien Salze zu bilden [1]), die zwar ziemlich unbeständig sind, aber für die in der letzten Zeit von Goldschmidt aufgestellten Strukturformel der Nitrosoverbindungen sprechen und gebe ich hier deshalb über die verschiedenen, gegenwärtig herrschenden Ansichten einen kurzen Ueberblick.

Ausser den Körpern mit dem Nitrosylradikal: —N : O kennt die organische Chemie noch eine grosse Reihe von Verbindungen, welche die Oximidgruppe: =N · OH enthalten und Isonitrosoverbindungen heissen. Diese letzteren kommen bis jetzt hauptsächlich in der Fettreihe vor und werden aus den Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren etc. durch Einwirkung von Hydroxylamin oder von salpetriger Säure erhalten

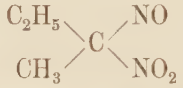
1) Vergl. Ber. XX, 1251.

(Siehe: Violursäure); sie geben aber die Liebermann'sche Reaktion nicht.

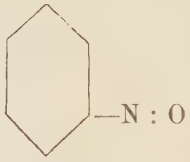
Victor Meyer[1]) stellt nun die Behauptung auf, dass die Chemie nur sehr wenige wirkliche Nitrosoverbindungen mit der Gruppe —N : O kennt, diese wenigen wären[2]):

Propylpseudonitrol 

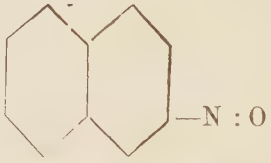
und

Butylpseudonitrol 

und nennt er sie wahre Nitrosoverbindungen; das noch hieher zu rechnende:

Nitrosobenzol 

und das

Nitrosonaphtalin 

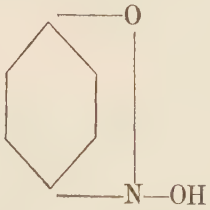
von A. Baeyer[3]) schliesst er aus, da Beide noch zu wenig untersucht seien; alle andern Nitrosokörper müssen dann Isonitrosokörper heissen, da sie die Oximidgruppe: =N · OH enthalten und gründet V. Meyer seine Behauptung auf die von H. Goldschmidt[4]) angestellten Untersuchungen, der das Nitrosophenol aus Chinon und Hydroxylamin erhalten hat und ist daher dasselbe als ein Chinonoxim aufzufassen.

---

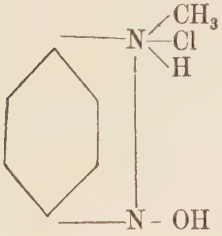
1) Vergl. Ber. XX, 531.
2) Vergl. Ber. VII, 1506.
3) Vergl. Ber. VII, 1638.
4) Vergl. Ber. XVII, 213, 801, 2060, 2066. XVIII. 568, 2224.

Die Constitutionsformeln hätten demnach folgende Struktur:

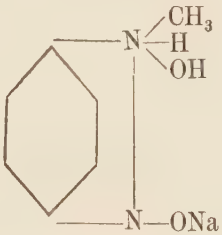
Chinon



Chinoxim od. Nitrosophenol

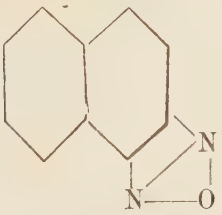


paraNitrosophenylmethylamin-chlorhydrat

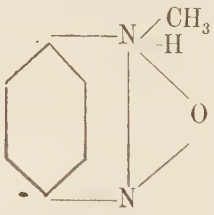


Natriumsalz des paraNitroso-methylanilins.

Analog den von H. Goldschmidt[1]) gefundenen Anhydriden der Dioxime würde dann die freie Base nachfolgend constituirt sein:



Anhydrid des α-β Naphtochinondioxims



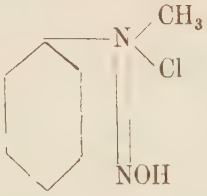
Paranitrosophenylmethylamin.

Schon früher im Jahre 1883 veröffentlichte E. Erlenmeyer[2]) eine Abhandlung über Nitrosamine und stellte darin für sie folgende Strukturformel auf:

1) Vergl. Ber. XVII, 801.
2) Vergl. Ber. XVI, 1457.

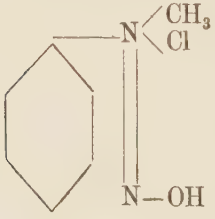
Phenylmethylnitrosamin

Ich erwähne sie deshalb, weil sich nach ihr der intramolekulare Umwandlungsvorgang durch die von Professor Otto Fischer und Dr. H. Hepp gefundenen Reaktion besonders leicht erklären liesse und man dabei auch auf die obige von V. Meyer aufgestellten Formel käme. Bekanntlich bilden die Nitrosamine keine Chlorhydrate, doch müssen immerhin solche als wenigstens in Lösungen bestehend angenommen werden, denn lässt man auf ein Nitrosamin Salzsäure einwirken, so bemerkt man sofort einen auffälligen Farbenwechsel. Nach Erlenmeyer hätten diese dann nachfolgende Constitution:

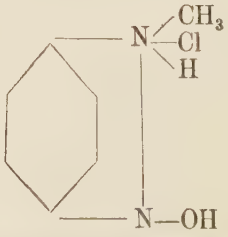


Methylphenylnitrosaminchlorhydrat.

Da diese Verbindung nun sehr unbeständig ist, so ist sehr gut denkbar, dass sie sich durch ein so starkes Reagenz wie rauchende alkoholische Salzsäure leicht in nachfolgender Weise umsetzt:

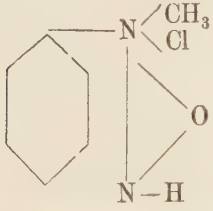


Methylphenylnitrosoaminchlorhydrat.

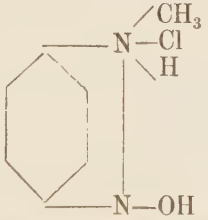


p-Nitrosophenylmethylaminchlorhydrat.

oder das Nitrosaminchlorhydrat von folgender Struktur gedacht, ginge die Reaktion wie folgt vor sich:

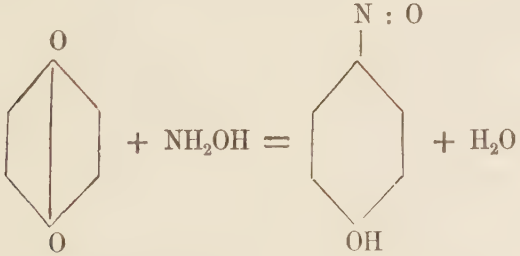


gibt



Nitrosomethylanilinchlorhydrat. p-Nitrosomethylanilinchlorhydrat.

Dem entgegen ist die Ansicht von Anschütz[1]) zu stellen, welcher die Constitution der Nitrosophenole dadurch zu erklären sucht, in dem er sagt, dass bei der Bildung derselben aus den Chinonen und Hydroxylamin ein intramolecularer Reductionsprocess entsteht, durch welchen aus dem einen Chinonsauerstoff ein Phenolhydroxyl gemacht wird.



Chinon Hydroxylamin Nitrosophenol.

Herr Professor Dr. Otto Fischer hatte die Güte mir die Untersuchung des

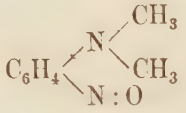
p-Nitrosophenylmethylamins

zu übertragen und lege ich in Folgendem die dabei gewonnenen Resultate nieder.

---

1) Vergl. Ann. 237, 112.

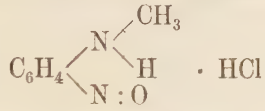
para-Nitrosomethylanilin.



Zur Herstellung dieser Base löst man einen Theil, am besten 30—40 gr, Methylnitrosoanilin in zwei Theilen Aether, zu dieser schmutzig dunkelgrünen Lösung gibt man vier Theile rauchende, alkoholische Salzsäure; die Mischung erhält sofort eine dunkle braunrothe Farbe und erwärmt sich dann bald, gewöhnlich schon nach einigen Minuten scheiden sich nun nach und nach Krystalle von salzsauren p-Nitrophenylmethylanilin in feinen gelben Nadeln aus, die sich rasch vermehren, die Erwärmung wird immer stärker, so dass schliesslich der Aether kocht und gewöhnlich schon nach Verlauf einer halben Stunde ist die Reaktion beendet, die ganze Flüssigkeit ist dann zu einer orangegelben breiigen Masse von Krystallen erstarrt. Man saugt die Mutterlauge ab, wäscht mit Alkohol und Aether nach und ist dann das so erhaltene Salz nur mehr schwach gelb gefärbt; aus der Mutterlauge lässt sich durch Zusatz von Aether noch mehr des Salzes gewinnen. In wenig Wasser gelöst, wird es mit Ammoniak oder kohlensauren Natrium zerlegt und scheidet sich dann das para-Nitrosophenylmethylamin in moosgrünen schön glänzenden Blättchen ab, aus verdünnten Lösungen dagegen fällt es in feinen grünen Nadeln nieder. Es löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser, in Ligroin ist es kaum löslich. Nach öfteren Umkrystallisiren aus Benzol und zum Schluss aus Aether gewinnt man es in ganz reinen prächtigen, stahlblauen, prismatischen Krystallen, die bei 118° schmelzen

und sich bei Lichtabschluss unverändert aufbewahren lassen. Aus Wasser krystallisirt es in schönen, dunkelgrünen, glänzenden Blättchen. Die Lösungen in Aether etc., sind grün, in Wasser grünlich gelb, alle aber färben sie rein gelb. Als eine kräftige Base vereinigt sich das para-Nitrosomethylanilin mit Säuren zu gut charakterisierten Salzen, deren Lösungen in Wasser etc. sind aber nur mehr schwach gelb gefärbt.

Salzsaures para-Nitrosomethylanilin.



Fällt man eine ätherische Lösung von para-Nitrosomethylanilin mit alkoholischer Salzsäure, so erhält man einen weissen Niederschlag des salzsauren Salzes, derselbe wird mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Man gewinnt so das para-Nitrosomethylanilinchlorhydrat in feinen, schwach graugelben bis weissen Nadeln, welche sich in geschlossenen Gefässen ebenso gut wie die freie Base unverändert aufbewahren lassen.

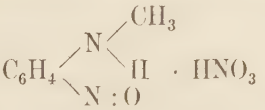
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewendet wurden 0,2880 gr Substanz, welche 0,2350 gr AgCl lieferten, das 0,0581 gr Chlor enthält.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	20,2 %	20,53 %

Das salzsaure Salz spaltet sich mit Natronlauge in Nitrosophenol und Monomethylamin und zwar geht die Reaktion nach ganz gelindem Anwärmen schon in der Kälte vor sich. Die resultirenden Produkte sind sehr rein und die erzielte Ausbeute ist fast quantitativ.

Salpetersaures p-Nitrosomethylanilin.



Mit Alkohol verdünnte Salpetersäure fällt aus einer ätherischen Lösung von p-Nitrosomethylanilin das Salz in

weissen Flocken und krystallisirt dasselbe aus Alkohol in schönen glänzenden dunkelgraugrünen Blättchen.

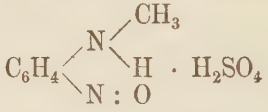
I. Zur Analyse des Salzes wurden 0,1759 gr Substanz angewendet, gefunden wurde 0,0742 gr Kohlensäure und 0,0083 gr Wasser.

II. Ferner ergab die Stickstoffbestimmung folgendes Resultat: 0,1489 gr Substanz lieferten bei einer Temperatur von 15,5° und einem Barometerstand von 743 mm 27,8 ccm Stickstoff gleich 0,0318 gr

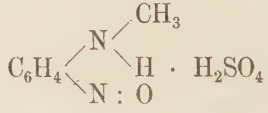
$C_7\ H_9\ N_3\ O_4$

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C %	42,18	—	42,21
H %	4,71	—	4,52
N %	—	21,36	21,11
O %	—	—	32,16
			100,00

Saures schwefelsaures p-Nitrosomethylanilin.



Zur Gewinnung dieses Salzes versetzt man die ätherische Lösung von Alkohol und Schwefelsäure mit einer ätherischen Lösung von p-Nitrosomethylanilin, so dass die Säure im Ueberschuss ist. Der weisse flockige Niederschlag, der dadurch erhalten wird, kann aus Alkohol dem etwas Schwefelsäure beigemischt ist umkrystallisirt und mit Alkohol und Aether gewaschen werden. Das saure schwefelsaure p-Nitrosomethylanilin bildet so schwach gräulich gefärbte glänzende, weisse Blättchen. Eine Schwefelsäurebestimmung lieferte Zahlen, welche mit der Formel

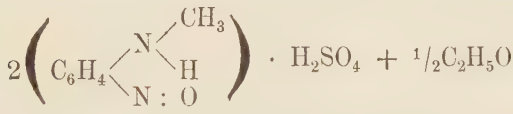


übereinstimmen.

0,1996 gr Substanz ergab 0,1995 gr schwefelsauren Baryt, welchem 0,0839 gr Schwefelsäure entsprechen.

	Gefunden:	Berechnet:
H_2SO_4 %	42,03	41,88

Neutrales schwefelsaures p-Nitrosomethylanilin.



Giesst man in eine ätherische Lösung von p-Nitrosomethylanilin eine Lösung von Schwefelsäure in wenig Alkohol, so dass nun die Base im Ueberschuss ist und krystallisirt den erhaltenen, weissen, flockigen Niederschlag aus heissen Alkohol in dem etwas Base gelöst ist um, so erhält man grüngelbe glänzende Nadeln.

Die Analysen des für jede derselben frisch bereiteten und unter dem Exciccator getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. 0,2665 gr Substanz ergab 0,1555 gr $BaSO_4$ oder 0,0654 gr H_2SO_4

II. 0,2395 gr Substanz ergab 0,1398 gr $BaSO_4$ oder 0,0581 gr H_2SO_4

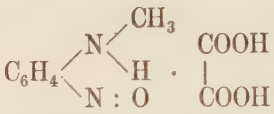
III. 0,2830 gr Substanz ergab 0,1635 gr $BaSO_4$ oder 0,0688 gr H_2SO_4

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	III.	
H_2SO_4 %	24,54	24,66	24,36	24,09

Die Krystallalkoholbestimmung ergab: 0,2204 gr Substanz nahmen um 0,0115 gr ab.

	Gefunden:	Berechnet:
$C_2H_5(OH)$ %	5,22	5,64

Saures oxalsaures p-Nitrosomethylanilin.

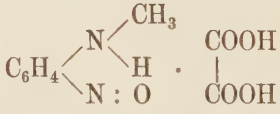


Man löst die berechneten Mengen, 1 Molecül Base auf ein Molecül Säure, in Holzgeist, schüttet die Lösungen zusammen und fällt das Salz mit Aether aus. Der Niederschlag wird mit Aether ausgewaschen und aus Holzgeist, dem etwas überschüssige Oxalsäure zugesetzt ist, umkrystallisirt. Das Salz wird dann in kleinen gelben Krystallen erhalten.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

I. 0,2058 gr Substanz ergab 0,3590 gr Kohlensäure und 0,0870 gr Wasser.

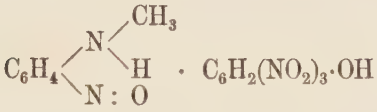
II. 0,1308 gr Substanz gab bei 16° und einem Barometerstand von 733 mm 14,8 ccm gleich 0,0166 gr Stickstoffgas.



	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C %	47,57	—	47,78
H %	4,69	—	4,42
N %	—	12,69	12,43
O %	—	—	35,37
			100,00

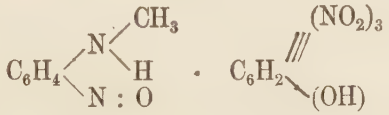
Mit Oxalsäure bildet diese Base kein neutrales Salz. Ich habe versucht ein solches darzustellen, das dabei wiederholt erhaltene Produkt lieferte aber bei den Analysen Zahlen, welche erkennen liessen, dass dasselbe immer saures oxalsaures p-Nitrosophenylmethylamin war, da sie mit den Zahlen dieses Salzes genau übereinstimmten.

Pikrinsaures p-Nitrosomethylanilin.



Versetzt man eine ätherische Lösung von p-Nitrosophenylmethylamin mit einer Lösung von Pikrinsäure in Aether, so fällt ein schöner gelber Niederschlag von pikrinsauren p-Nitrosomethylanilin aus. Derselbe löst sich in heissen Wasser auf und krystallisirt daraus in schönen grüngelben, bis zu einem Centimeter langen dünnen Nadeln.

Die Analysen bestätigen die Formel:



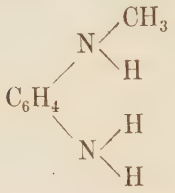
I. 0,1721 gr Substanz ergab 0,2728 gr Kohlensäure und 0,0512 gr Wasser.

II. 0,0896 Substanz lieferte bei einer Temperatur von 14,3° und 738 mm Barometerstand, 15,6 ccm oder 0,0177 gr Stickstoff.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C%	43,22	—	42,74
H%	3,30	—	3,01
N%	—	19,84	19,18
O%	—	—	35,07
			100,00

Verhalten des p-Nitrosomethylanilins gegen Reductionsmittel.

Monomethylparaphenylendiamin.



Behandelt man p-Nitrosophenylmethylamin mit Reduktionsmitteln, so wird dasselbe in das Monomethylparaphenylendiamin umgewandelt.

In ein Gemisch von Zinn und Salzsäure, oder besser von Salzsäure und etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorürlösung trägt man nach und nach das salzsaure p-Nitrosomethylanilin ein; es empfiehlt sich das letztere vorher in Wasser zu lösen und diese Lösung dann nach und nach zuzugeben. Beim Zusammenbringen entfärbt sich die Flüssigkeit sehr rasch und erhält man nach Beendigung der Reaktion eine schwach gelblich gefärbte Lösung des Zinndoppelsalzes, welche gleich direkt mit Natronlauge zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt das freie Diamin liefert; oder was besser ist, man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt das Schwefelzinn ab und dampft das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrom ein. Auf diese Weise erhält man das salzsaure Monomethylparaphenylendiamin in weissen glänzenden Blättchen. Um die Base selbst zu erhalten, löst man das Salz in Wasser, zersetzt mit Sodalösung und zieht mit Aether aus, die ätherische Lösung ist Anfangs nur wenig gefärbt wird aber allmählig immer mehr dunkel rosaroth. Mit Soda

getrocknet und den Äther abfraktionirt, geht bei 256°—261° ein schwach gelb gefärbtes, stark lichtbrechendes Öl über, das sich sehr rasch roth färbt und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zu einer festen Masse strahlenförmig gruppirter Krystalle von unangenehmem Geruch erstarrt.

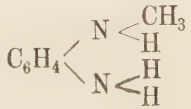
Presst man dieselben zwischen Filtrirpapier aus, fraktionirt nochmals und zwar im Wasserstoffstrom, so geht jetzt das Öl fast farblos über und zeigt dann auch nur einen sehr schwachen Geruch; es erstarrt bei Winterkälte nach einiger Zeit von selbst, sehr rasch aber in einer Kältemischung von Schnee- und Kochsalz, zu schönen weissen, strahlig gruppirten Nadeln; schmilzt man diese Krystalle wieder, so erstarren sie bald von selbst zu einer blättrig krystallinischen Masse. Diese Thatsachen stehen im Widerspruche mit den Resultaten von A. Bernthsen und A. Goske[1]), welche das Monomethylparaphenylendiamin aus Monomethylorange darstellten, es aber nur als Öl erhalten konnten.

Die Base schmilzt bei 35° und färbt sich an der Luft sehr bald braunroth, welche Farbe sich von der Oberfläche aus in einigen Tagen durch die ganze Masse verbreitet, sie wird bei fortschreitender Zersetzung immer dunkler und schliesslich schwarz; sehr gut hält sich aber die Base in einer Wasserstoffatmosphäre.

Das Monomethylparaphenilendiamin reducirt Fehling'sche Lösung.

Das salzsaure Salz löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in schönen glänzend weissen Blättchen mit schwach rosenrothem Schimmer, in Platinchlorid gibt es einen dunkelbraunen Niederschlag, salpetersaures Silber wird davon reducirt.

Die Zahlen der Analysen stimmten auf die Formel:



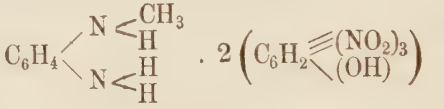
1) Ber. XX, 924.

I. 0,1674 gr Substanz ergab 0,1336 gr Wasser und 0,4269 gr Kohlensäure.

II. Die Stickstoffbestimmung lieferte aus 0,2224 gr Substanz 43 ccm gleich 0,0500 gr. Stickstoffgas bei 12°,5 und 746 mm Barometerstand.

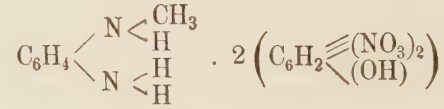
	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C %	68,58	—	68,85
H %	8,84	—	8,19
N %	—	22,51	22,96
			100,00

Saures pikrinsaures Monomethylparaphenilendiamin.



Gibt man in eine ätherische Lösung von Pikrinsäure eine Lösung des Monomethylparaphenylendiamin in Äther, so dass immer Pikrinsäure im Überschuss ist, so fällt sofort ein gelber Niederschlag von saurem pikrinsaurem Monomethylparaphenylendiamin aus. Dieser wird in heissem Wasser gelöst, nachdem vorher mit Äther ausgewaschen wurde, beim Erkalten krystallisirt das Salz in langen breiten Spiessen von gelbgrüner Farbe aus.

Die Analyse des im Exciccator gut getrockneten Salzes führt zur Formel:

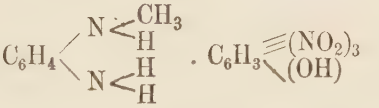


I. Die Verbrennung von 01865 gr Substanz gab 0,0499 gr Wasser und 0,2750 gr Kohlensäure.

II. Die Stickstoffbestimmung ergab: aus 0,1730 gr Substanz: bei einer Temperatur von 13° und 744 mm Barometerstand 29,5 ccm oder 0,0340 gr Stickstoff.

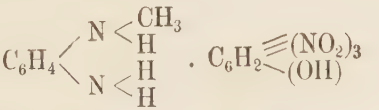
	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
H %	2,95	—	2,76
C %	40,10	—	39,31
N %	—	19,65	19,31
O %	—	—	38,62
			100,00

Neutrales pikrinsaures Monomethylparaphenylendiamin.



Dieses Salz wird erhalten, wenn man zu der ätherischen Lösung von Monomethyl-p-phenylendiamin eine ätherische Lösung von Pikrinsäure hinzufügt, Bedingung ist, dass die Base immer im Überschuss vorhanden ist. An den Wänden des Gefässes setzen sich nun bald schön zinnoberrothe, feine Nadeln ab, die sich rasch vermehren. Die von der Mutterlauge abfiltrirten Krystalle werden mit Äther gewaschen und in heissem Wasser gelöst, lässt man nun daraus das Salz rasch auskrystallisiren, so erhält man feine rothe Nadeln, beim langsamen Auskrystallisiren aber bekommt man das Salz in breiten, grüngelben, bis zu einundeinhalb Centimeter langen Spiessen.

Die Zahlen der Analysen des gut getrockneten Salzes bestätigen die Formel:



I. 0,1626 gr Substanz lieferte bei der Verbrennung 0,0615 gr Wasser und 0,2610 gr Kohlensäure.

II. 0,1410 gr Substanz gab bei einer Temperatur von 12° und einem Druck von 738 mm 24 ccm oder 0,0277 gr Stickstoff.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
H %	4,20	—	3,70
C %	43,80	—	44,44
N %	—	19,64	19,95
O %	—	—	31,91
			100,00

Di-Acetyl-monomethyl-p-phenylendiamin.

$$C_6H_4 \begin{cases} N < \begin{matrix} CH_3 \\ (CH_3 \cdot CO) \end{matrix} \\ N < \begin{matrix} (CH_3 \cdot CO) \\ H \end{matrix} \end{cases}$$

Das Di-Acetylmonomethyl-p-phenylendiamin wird erhalten, indem man Monomethylparaphenylendiamin mit überschüssigen Essigsäureanhydrid zusammenbringt. Nach der bald eingetretenen Reaktion, welche sich an der Erwärmung erkennen lasst, stellt man auf ein Wasserbad und erhitzt dort längere Zeit. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird mit Alkohol vertrieben und hinterbleibt dann eine harzige, weisse Masse, welche beim Erkalten erstarrt. Diese wird in heissem Wasser gelöst und mit etwas Thierkohle gekocht, die filtrirte Lösung ist nun farblos und krystallisirt beim Erkalten die Acetylverbindung in prächtigen, weissen, glänzenden Prismen von strahlenförmiger Gruppirung aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 153°. Es löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Äther.

Die Analysen liessen erkennen, dass die Acetylverbindung zwei Acetylgruppen enthält und daher die Formel besitzt:

$$C_6H_4 \begin{cases} N < \begin{matrix} CH_3 \\ (CH_3 \cdot CO) \end{matrix} \\ N < \begin{matrix} (CH_3 \cdot CO) \\ H \end{matrix} \end{cases}$$

I. 0,1250 gr Substanz ergab beim Verbrennen 0,0862 gr Wasser und 0,3180 Kohlensäure.

II. 0,1960 gr Substanz ergab bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstand von 733 mm 23,6 ccm oder 0,0268 gr Stickstoffgas.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
H %	7,00	—	6,79
C %	64,22	—	64,07
N %	—	13,67	13,59
O %	—	—	15,55
			100,00

Di-Benzoylmonomethyl-p-phenylendiamin.

$$C_6H_4 \begin{cases} N < \begin{matrix} CH_3 \\ (C_6H_5 \,.\, CO) \end{matrix} \\ N < \begin{matrix} H \\ (C_6H_5 \,.\, CO) \end{matrix} \end{cases}$$

Man reibt Monomethyl-p-phenylendiamin mit überschüssigen Benzoylchlorid zu einem Teig zusammen und erwärmt einige Zeit am Wasserbad, dann versetzt man mit Wasser, mischt dies gut durcheinander und wenn alles Benzoylchlorid zersetzt ist, digerirt man längere Zeit mit Sodalösung in der Siedehitze. Die Benzoersäure geht in Lösung und es bleibt ein krystallinischer Niederschlag zurück, welcher abfiltrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen wird. Der Rückstand auf dem Filter wird in Holzgeist gelöst, mit Thierkohle gekocht und dann rasch abfiltrirt, aus dem Filtrat, welches mit wenig Wasser bis eine schwache milchige Trübung erscheint, versetzt wird, krystallisirt beim Erkalten das Di-Benzoylmonomethyl-p-phenylendiamin in schönen glänzend weissen Blättchen aus. Es löst sich in Äther, Alkohol und Holzgeist.

Der Schmelzpunkt wurde bei 160° gefunden.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} N < \begin{matrix} CH_3 \\ (C_6H_5 \,.\, CO) \end{matrix} \\ N < \begin{matrix} H \\ (C_6H_5 \,.\, CO) \end{matrix} \end{cases}$$

I. 0,0956 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0480 gr Wasser und 0,2680 gr Kohlensäure

II. 0, 1122 gr Substanz gaben 0,0569 gr Wasser und 0,3133 gr Kohlensäure.

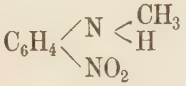
III. Eine Stickstoffbestimmung lieferte aus 0,1721 gr Substanz bei 18° und einem Luftdruck von 748 mm 13,7 ccm oder 0,0155 gr Stickstoffgas.

IV. Ferner lieferte 0,1489 gr Substanz bei 13° und 742 mm Druck 11,5 ccm oder 0,0132 gr Stickstoffgas.

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	
H %	5,58	5,61	—	—	5,46
C %	76,36	76,11	—	—	76,36
N %	—	—	8,86	9,00	8,48
O %	—	—	—	—	9,70
					100,00

Verhalten von p-Nitrosoanilin gegen Oxydationsmittel.

Para-Nitromethylanilin.

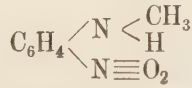


Oxydirt man ein Salz des p-Nitrosophenylmethylamins mit Kaliumpermanganat, so erhält man das p-Nitrophenylmethylamin.

Ein Theil p-Nitrosomethylanilin wird in Essigsäure gelöst und mit sehr viel Wasser verdünnt (ich nahm auf einen Liter 5 gr Base), dazu gibt man nach und nach unter beständigen Umschütteln einen Theil Kaliumpermanganat, ebenfalls in stark verdünnter Lösung und lässt nun kurze Zeit stehen. Nachdem mit Soda neutralisirt ist, schüttelt man mit Äther so lange aus, als der Auszug noch gefärbt ist, nach dem Trocknen und Verdampfen desselben erhält man eine braune Masse, welche in heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und dann rasch filtrirt wird. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt die Nitroverbindung in gelben Blättchen, und zeigte dieselbe nach zweimaligen Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt, der bei 94° lag.

Die erzielten Ausbeuten waren sehr gering.

Eine Stickstoffbestimmung rechtfertigte die Formel:



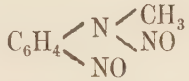
0,0680 gr Substanz gab bei 23° und einem Druck von 744 mm 11,9 ccm oder 0,0131 gr Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N %	19,28	18,42

Lässt man Kaliumpermanganat in der gleichen Weise auf das salzsaure p-Nitrosomethylanilin wirken, so bekommt man ein sehr stark Chlor enthaltendes Produkt, welches aber nicht weiter untersucht wurde. Das p-Nitromethylanilin löst sich in Alkohol, Äther und in heissem Wasser, ebenso in verdünnten Säuren.

Verhalten von p-Nitrosomethylanilin gegen salpetrige Säure.

Para-Nitrosophenylmethylnitrosoamin.



Behandelt man p-Nitrosophenylmethylamin in saurer Lösung mit salpetriger Säure, so tritt noch eine Nitrosogruppe in das Molecül ein und zwar geht sie an die Stelle des vertretbaren Wasserstoffatoms in der Amidgruppe.

Man gibt in die saure, am Besten schwefelsaure Lösung, des p-Nitrosomethylanilins unter tüchtigem Umschütteln nach und nach die berechnete Menge Natriumnitrit (ein Molecül auf ein Molecül), ebenfalls in Wasser aufgelöst. Nach jeder neuen Zugabe von Nitrit wird die ganze Flüssigkeit sofort blutroth, allmählich aber entfärbt sie sich und es fallen schwach gelblich gefärbte, weisse Flocken von Nitrosophenylmethylnitrosamin nieder. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist nach Beendigung derselben die überstehende Flüssigkeit nur mehr schwach gelbbraun gefärbt; der Verlauf derselben ist wahrscheinlich derartig, dass sich zuerst salpetrigsaures p-Nitrosomethylanilin bildet, welchem die blutrothe Farbe zuzuschreiben ist, und in dem Masse als sich dasselbe in die Nitrosoverbindung umsetzt, verschwindet die Färbung.

In Alkohol löst sich dieser Körper mit schwach grüner Farbe und krystallisirt daraus in kleinen warzenförmig gruppirten Krystallen von schwach gelblichweisser Farbe.

Der Schmelzpunkt liegt bei 101°.

Para-Nitrosophenylaethylnitrosamin.

$$C_6H_4 \begin{cases} N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ NO \end{matrix} \\ NO \end{cases}$$

Wird das p-Nitrosoaethylanilin auf die gleiche Weise behandelt wie das p-Nitrosomethylanilin so beobachtet man die gleichen Erscheinungen wie bei der Methylverbindung, nur fällt das p-Nitrosophenylaethylnitrosamin aus dem Reaktionsgemisch gleich in schönen, kleinen, apfelgrünen Krystallen nieder, welche sich in Alkohol mit grüner Farbe lösen und daraus in prachtvoll smaragdgrünen breiten Prismen krystallisiren.

Der Schmelzpunkt wurde bei 80° gefunden.

Die Zahlen der Analysen stimmen auf die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ NO \end{matrix} \\ NO \end{cases}$$

I. Die Verbrennung von 0,1500 gr Substanz lieferte 0,0704 gr Wasser und 0,2990 gr Kohlensäure.

II. Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0,1100 gr Substanz bei 15° und 741 mm Barometerstand 23 ccm oder 0,0260 gr Stickstoffgas.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
H %	5,14	—	5,03
C %	54,34	—	53,64
N %	—	23,72	24,46
O %	—	—	17,87
			100,00

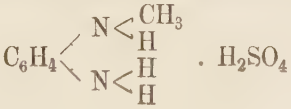
Verhalten des p-Nitrosophenylmethylnitrosoamin gegen Reductionsmittel.

Behandelt man eine alkoholische Lösung von p-Nitrosomethylnitrosamin mit den berechneten Mengen von Zinkstaub und Eisessig, erst bei gewöhnlicher Temperatur und nach beendigter Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbad, gibt dann verdünnte Schwefelsäure zu und filtrirt vom ungelösten Zink ab, so erhält man nach dem Zersetzen des Filtrats mit Soda einen roth gefärbten ätherischen Auszug. Verdünnte Schwefelsäure schlägt daraus ein weisses Salz nieder, welches sich in heissem Alkohol ziemlich leicht löst und beim Erkalten desselben in schönen, schwach röthlich gefärbten Blättchen auskrystallisirt.

Ich wollte auf diese Weise das p-Amidophenylmethylhydrazin darstellen, bin aber dabei, wie aus den unten angegebenen Analysen zu ersehen, zu einem negativen Resultat gelangt; denn der Process verläuft in ganz anderer Weise.

Die neu eingetretene Nitrosogruppe, welche am Amidstickstoff sitzt, spaltet sich sehr leicht wieder ab. Ich habe gefunden, dass schon längeres Kochen der alkoholischen Lösung von p-Nitrosophenylmethylnitrosamin genügt, um die Abspaltung zu veranlassen, und dies muss auch während der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig der Fall sein, so dass nur die zum Amidstickstoff in der Parastellung befindliche Nitrosogruppe reducirt wird und dadurch wieder p-Amidophenylmethylamin entsteht.

Die Zahlen der Analysen stimmen mit denen der Formel



überein.

I. 0,2255 gr. Substanz gab beim Verbrennen 0,1185 gr Wasser und 0,3144 gr Kohlensäure.

II. 0,2085 gr Substanz gab 0,1095 gr Wasser und 0,2935 gr Kohlensäure.

III. 0,2464 gr Substanz gab bei 22° und 745 mm Druck 28,6 ccm oder 0,0317 gr Stickstoff.

IV. 0,1950 gr Substanz gab 0,2088 gr schwefelsauren Baryt, dem 0,0860 gr SO_4 entsprechen.

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	
H %	5,84	5,80	—	—	5,46
C %	38,02	38,37	—	—	38,18
N %	—	—	12,86	—	12,73
SO_4 %	—	—	—	44,10	43,63
					100,00

Verhalten des p-Nitrosophenylmethylamins zu Anilin.

C. Schraube[1]) erhielt aus p-Nitrosodimethylanilin und Anilin, p-Toluidin, Phenol etc. schön krystallisirende Verbindungen, ich habe nun versucht, nach der Schraube'schen Methode aus para-Nitrosomethylanilin eben solche Körper darzustellen, die in schönen, grossen, blauen Krystallen erhaltenen Körper zeigten aber ganz die Eigenschaften des p-Nitrosomethylanilins selbst. Die Schmelzpunktsbestimmungen und Analysen, welche ich z. B. über die zu diesem Zwecke dargestellten, angeblichen Anilinverbindung machte, stimmten auch ganz genau auf das unveränderte p-Nitrosophenylmethylamin.

Azophenin.

Lässt man aber auf das p-Nitrosomethylanilinchlorhydrat Anilin in der Wärme einwirken, so erhält man einen in kleinen broncefarbenen Blättchen krystallisirenden Körper, Azophenin genannt.

Derselbe bildet sich aus vielen andern Verbindungen, zum Beispiel aus p-Nitrosodimethylanilin und Anilin mit einem Condensationsmittel, seine Constitution ist aber bis jetzt noch nicht aufgeklärt worden.

Ein Theil salzsaures p-Nitrosomethylanilin wird mit 4—5 Theilen Anilin auf 60°—70° erwärmt, während der meistens schon nach einigen Minuten eintretenden Reaktion

---

1) Vergl. Ber. VIII, 616.

steigt die Temperatur bis auf 115°, die ganze Masse färbt sich schliesslich schwarz, worauf man das Gemisch noch eine halbe Stunde auf der früheren Temperatur zwischen 60° und 70° erhält. Auf Zusatz von Alkohol fallen broncefarben glänzende Blättchen von Azophenin aus, während dieser selbst eine violette Farbe annimmt, man filtrirt ihn ab und wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser nach.

Das Azophenin löst sich in Benzol, Toluol, Anilin und Chloroform.

In Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt erhält man es in kleinen kupferfarbenen Blättchen, welche getrocknet ein braunrothes Pulver bilden.

Den Schmelzpunkt habe ich bei 240° gefunden.

Die Analysen der aus Chloroform öfters unkrystallisirten und bei 120° getrockneten Verbindung führten zu folgenden Zahlen.

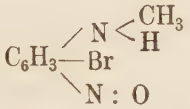
I. 0,1265 gr Substanz ergab beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,0722 gr Wasser und 0,3716 gr Kohlensäure.

II. Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0,1706 gr Substanz 20,5 ccm oder 0,0234 gr Stickstoff bei 14° und 737 mm Luftdruck.

	Gefunden:	
	I.	II.
H %	6,34	—
C %	80,10	—
N %	—	13,71

Verhalten des p-Nitrosomethylanilins gegen Brom.

Para-Nitrosobromphenylmethylamin.



Um diesen Körper zu erhalten, löst man ein Molecül p-Nitrosomethylanilin in möglichst wenig Alkohol, kühlt mit Eis gut ab und fügt dann tropfenweise unter kräftigem Umschütteln zwei Molecüle in Alkohol gelöstes und ebenfalls stark abgekühltes Brom hinzu. Die Farbe schlägt in dem Masse, als sich bromwasserstoffsaures Salz bildet, von grün in braun um. Ist alles Brom eingetragen, so lässt man kurze Zeit in der Kälte stehen und stumpft bis nur mehr zur schwach sauren Reaktion das überschüssige Brom mit Natronlauge ab. Nun gibt man Eisstücke in das Gemisch und kühlt in einer Kältemischung gut ab, es fällt dann alles gebildete Harz aus, welches abfiltrirt wird. Das Filtrat wird wieder mit Eisstücken versetzt und mit Soda zerlegt, es fällt nun das gebromte p-Nitrosomethylanilin sofort in schönen, feinen, hellgrünen Nadeln nieder. Die abfiltrirten und mit Wasser nachgewaschenen Krystalle werden getrocknet und in heissem Ligroin gelöst, woraus dann schöne lange Prismen von hellgrüner Farbe auskrystallisiren.

Die Verbindung löst sich in Alkohol, Äther, heissem Ligroin und in heissem Wasser, in kaltem Ligroin ist sie fast ganz unlöslich.

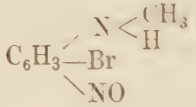
Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Das p-Nitrosobromphenylmethylamin zeigt noch einen basischen Charakter, da es Salze zu bilden im Stande ist.

Die Ausbeuten waren sehr gering, da der grösste Theil verharzt.

Die Versuche, mehr Brom einzuführen, ergaben den gleichen Körper, wie der oben beschriebene.

Eine Carius'sche Brombestimmung lieferte Zahlen, welche auf die Formel



stimmten.

0,0850 gr Substanz gab 0,0740 gr Bromsilber.

	Gefunden:	Berechnet:
Br %	37,06	37,20

Ich erwähne hier noch, dass diese Bromverbindung kein Azophenin gibt, erwärmt man aber das Gemisch aus p-Nitrosobromphenylmethylamin und Anilin mit Eisessig unter Zusatz von etwas salzsaurem Anilin höher als auf 100°, so bildet sich ein Indulin von rothvioletter Farbe.

Verhalten von p-Nitrosophenylmethylamin gegen Hydroxylamin.

Noch nicht näher studiert, doch für erwähnenswerth halte ich das Verhalten von p-Nitrosomethylanilin gegen Hydroxylamin. Lässt man nämlich die Mischung einer Lösung von einem Molekül salzsauren Hydroxylamin mit einer mässig verdünnten Lösung von einem Molecül salzsauren p-Nitrosomethylanilin längere Zeit und bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen, so scheiden sich am Boden des Gefässes kleine braungelbe Krystalle aus. Dieselben werden in kochenden Wasser gelöst und erhält man dann beim Erkalten einen Körper in Form von langen weissen, haarfeinen Krystallen.